

511,679

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

18 OCT 2004

(43) 国際公開日
2004年5月6日 (06.05.2004)

PCT

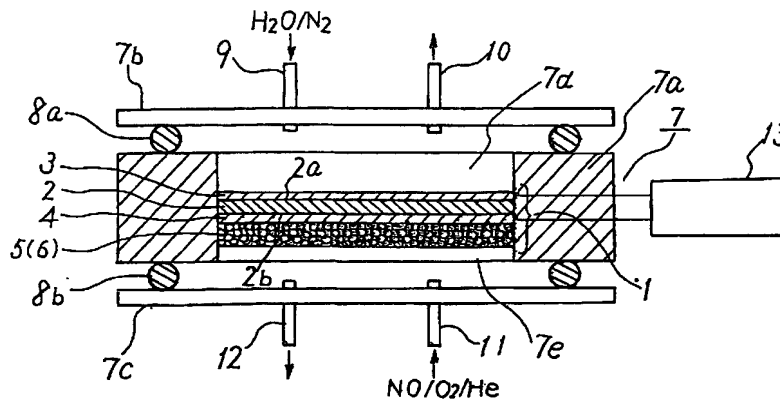
(10) 国際公開番号
WO 2004/037395 A1

- (51) 国際特許分類: B01D 53/94 (71) 出願人 および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012328 (72) 発明者: 町田 正人 (MACHIDA, Masato) [JP/JP]; 〒860-8555 熊本県 熊本市 黒髪 2 丁目 3 9 番地 1 熊本大学内 Kumamoto (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 26 日 (26.09.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
(26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山内 四郎 (YAMAUCHI, Shiro) [JP/JP]; 〒100-8310 東京都 千代田区 丸の内 二丁目 2 番 3 号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 木村 秀 (KIMURA, Minoru) [JP/JP]; 〒100-8310 東京都 千代田区 丸の内 二丁目 2 番 3 号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 山地 茂 (YAMAJI, Shigeru) [JP/JP]; 〒100-8310 東京都 千代田区 丸の内 二丁目 2 番 3 号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP).
(30) 優先権データ:
特願 2002-308447
2002 年 10 月 23 日 (23.10.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱電機株式会社 (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒100-8310 東京都 千代田区 丸の内 二丁目 2 番 3 号 三菱電機株式会社 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: NITROGEN OXIDE DECOMPOSING ELEMENT AND NITROGEN OXIDE DECOMPOSING APPARATUS INCLUDING THE SAME

(54) 発明の名称: 窒素酸化物分解素子およびこれを備えた窒素酸化物分解装置



(57) Abstract: A nitrogen oxide decomposing element capable of processing at relatively low temperature without the use of materials whose influence on environment and human health as an oxidizer or catalyst is feared; and a nitrogen oxide decomposing apparatus including the same. In particular, nitrogen oxide decomposing element (1) comprising conductive solid electrolyte film (2) capable of selective permeation of hydrogen ion; first electrode layer (3) composed of an electron conductive substrate and a catalyst capable of accelerating anodic oxidation; second electrode layer (4) composed of an electron conductive substrate and a catalyst capable of accelerating cathodic reduction; and platinum group catalyst (6) carried on porous metal oxide (5) and disposed adjacent to the second electrode layer (4). Further, there is provided a nitrogen oxide decomposing apparatus of low power consumption, comprising nitrogen oxide sensor (14) disposed in the vicinity of the platinum group catalyst (6) carried on porous metal oxide (5); and power source/control unit (15) capable of controlling the intensity and passage time of current flowing between the first electrode layer (3) and the second electrode layer (4) in conformity with the concentration of nitrogen oxide detected by the nitrogen oxide sensor (14) so as to attain effective utilization of electrical energy.

(57) 要約: 酸化剤や触媒として環境や人体への影響が懸念される材料を用いず、比較的低温で処理が行える窒素酸化物分解素子および窒素酸化物分解装置である。水素イオンを選択的に透過させる導電性の固体電解質膜 2 と、電子導電性基材と陽極酸化を促進する触媒よりなる第 1 の電極層 3 と、電子導電性基材

[続葉有]

WO 2004/037395 A1



(74) 代理人: 大岩 増雄, 外(OIWA, Masuo et al.); 〒661-0012 兵庫県 尼崎市 南塚口町2丁目14-1 Hyogo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

と陰極還元を促進する触媒よりなる第2の電極層4と、第2の電極層4に隣接して配設され多孔体の金属酸化物5に担持された白金族触媒6を備えた窒素酸化物分解素子1を提案する。また、窒素酸化物センサ14を金属酸化物5に担持された白金族触媒6の近傍に設置し、この窒素酸化物センサ14により検知された窒素酸化物の濃度に対応して、電源・制御装置15により第1、第2の電極層3、4間を流れる電流の大きさおよび通電時間を制御することにより、電気エネルギーを効率的に利用できる低消費電力の窒素酸化物分解装置が得られた。

明 細 書

窒素酸化物分解素子およびこれを備えた窒素酸化物分解装置

5 技術分野

本発明は、窒素酸化物を分解、除去する窒素酸化物分解素子およびこれを備えた窒素酸化物分解装置に関する。

背景技術

- 10 窒素酸化物を分解、除去する窒素酸化物浄化システムは、自動車の排気ガス処理や分散型コージェネレーションシステム、長距離トンネルまたは工場等の閉鎖空間の空気清浄化等の幅広い用途があり、将来的にも需要増加が見込まれている。窒素酸化物を除去する従来技術として、例えば特許文献1として、特開2002-153755号公報がある。
- 15 この特許文献1には、アンモニアを触媒的に用い窒素酸化物 NO_x を浄化する方法が開示されている。この方法では、アンモニア分子(NH_3 分子)は隣接する貴金属を介して貴金属に吸着されている一酸化窒素(NO)に電子を供給し、その結果、一酸化窒素(NO)は窒素原子(N 原子)と酸素原子(O 原子)に解離し易くなり、窒素原子(N 原子)は窒素分子(N_2 分子)になることが開示されている。この際、流通される
- 20 ガス温度は400℃である。

- また、窒素酸化物を除去するその他の従来技術として特許文献2、特開平11-342313号公報がある。この特許文献2では、安全性の高い酸化剤であるオゾンを使用して各種有機系汚染物、悪臭成分、細菌
- 25 類などの有害物質を含有するガスを処理することができる有害物質含有ガス処理方法およびそのための装置が開示されている。特許文献2で

は、有害物質含有ガスにオゾンを添加、混合した後、オゾンを吸着し、かつ有害物質を吸着する高シリカ吸着剤を充填した吸着剤層を流過させることによって、ガス中の有害物質をオゾンの作用により無害化することが提案されている。

- 5 しかしながら、特許文献 1 で提示された方法では、環境および人体への配慮からアンモニアを用いることは望ましくなく、さらに 400℃の高温で処理せねばならぬこと、窒素酸化物濃度の変動に対応した処理が困難であり未反応アンモニアの処理が必要であるという問題点があった。また、特許文献 2 の方法においても、吸着した窒素酸化物を脱着し
- 10 吸着剤を再生させる場合、300～400℃の高温で処理する必要があることが提案されている。

- 本発明は、上述のような課題を解決するためになされたもので、第 1 の目的は、酸化剤や触媒として環境や人体への影響が懸念される材料を用いず、比較的低温で処理が行える窒素酸化物分解素子を提案すること
- 15 である。

また、第 2 の目的は、上記窒素酸化物分解素子を用いた窒素酸化物分解装置を提案することである。

発明の開示

- 20 本発明に係わる窒素酸化物分解素子は、水素イオンを選択的に透過させる導電性の固体電解質膜と、この固体電解質膜表面の一部に配設された電子導電性基材と陽極酸化を促進する触媒よりなる第 1 の電極と、前記固体電解質膜表面の他の部分に配設された電子導電性基材と陰極還元を促進する触媒よりなる第 2 の電極と、この第 2 の電極に隣接して配
- 25 設された多孔体の金属酸化物に担持された白金族触媒とを備えたものである。

本発明の窒素酸化物分解素子によれば、酸化剤や触媒として環境や人体への影響が懸念される材料を用いず、比較的低温（ $60^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ ）で処理が行える窒素酸化物分解素子が得られた。

また、本発明に係わる窒素酸化物分解装置は、上記の窒素酸化物分解素子およびこれを保持するフレームと、このフレーム内に陽極ガスおよび陰極ガスを供給するガス供給口と、前記フレーム内のガスを外部に排出するガス排出口と、前記第 1、第 2 の電極間に直流電圧を印加する電源とを備えたものである。

本発明の窒素酸化物分解装置によれば、酸化剤や触媒として環境や人体への影響が懸念される材料を用いず、比較的低温（ $60^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ ）で処理が行える窒素酸化物分解装置が得られた。

図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の実施の形態 1 である窒素酸化物分解装置を示す概略図である。

第 2 図は、本発明の実施の形態 1 である窒素酸化物分解装置の 60°C における一酸化窒素の除去に対する電流効果を表した図である。

第 3 図は、本発明の実施の形態 1 である窒素酸化物分解装置の 70°C における一酸化窒素の除去に対する電流効果を表した図である。

第 4 図は、本発明の実施の形態 1 である窒素酸化物分解装置の 80°C における一酸化窒素の除去に対する電流効果を表した図である。

第 5 図は、本発明の実施の形態 1 である窒素酸化物分解装置の 60°C 、 70°C 、 80°C における窒素酸化物の除去に対する電流効果を示す図である。

第 6 図は、本発明の実施の形態 3 である窒素酸化物分解装置を示す概略図である。

第 7 図は、本発明の実施の形態 3 である窒素酸化物分解装置の動作および効果を示す図である。

第 8 図は、本発明の実施の形態 4 である窒素酸化物分解装置を示す概略図である。

5

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

実施の形態 1.

第 1 図は、本発明の実施の形態 1 における窒素酸化物分解素子および窒素酸化物分解装置の構成を示す概略図である。

本実施の形態 1 における窒素酸化物分解装置は、窒素酸化物分解素子 1 とそれを収容するフレーム 7 を備えている。窒素酸化物分解素子 1 は、水素イオンを選択的に透過させる導電性の固体電解質膜 2、この固体電解質膜 2 の表面の一部に接触して配設された電子導電性基材と陽極酸化を促進する触媒（以下、陽極触媒と称す）よりなる第 1 の電極層 3、固体電解質膜 2 の表面の他の部分に接触して配設された電子導電性基材と陰極還元を促進する触媒（以下、陰極触媒と称す）よりなる第 2 の電極層 4、および第 2 の電極層 4 に隣接して配設された多孔体の金属酸化物 5 に担持された白金族触媒 6 を備えている。

固体電解質膜 2 は、相対向する平面 2 a、2 b を有するもので、それぞれの平面 2 a、2 b 上には、第 1 の電極層 3 と第 2 の電極層 4 が密着して形成されている。

本実施の形態 1 では、固体電解質膜 2 として、デュポン社製のナフィオン 117（商品名）、また第 1 の電極層 3 および第 2 の電極層 4 として、多孔性の白金薄膜層と多孔性チタンがめっきにより積層され、このチタン表面にさらに白金めっきを施した給電体がそれぞれ用いられて

おり、表面の白金めっきが陽極触媒および陰極触媒の機能を有している。

なお、本実施の形態 1 では陽極触媒と陰極触媒としていずれも白金を用いているが、これらは同じものである必要はなく、陽極触媒としては白金の他にイリジウム、酸化イリジウム等を用いることができる。なお、
5 また第 1 の電極層 3 と第 2 の電極層 4 がそれぞれ陽極触媒、陰極触媒を備えていない場合、窒素酸化物分解素子 1 に非常に高い電圧をかけなければ陽極酸化と陰極還元反応が速やかに促進しないため、これらの触媒は必要不可欠なものである。

さらに、窒素酸化物を吸蔵し濃縮する機能を有する多孔体の金属酸化物 5 が第 2 の電極層 4 に接触して配設され、この金属酸化物 5 には白金族触媒 6 である白金が 1 w t % の重量比で担持されている。すなわち、
10 多孔体である金属酸化物 5 の孔の中に白金族触媒 6 である金属分子が収まっている状態にある。多孔体の金属酸化物 5 に白金族触媒 6 を担持させる方法としては、白金成分を含む溶液、例えば塩化白金酸 (H_2PtCl_6) 水溶液に多孔体を含浸させ、400℃程度に加熱することにより白金が多孔体に担持される。本実施の形態 1 では、多孔体の金属酸化物 5 として水素終端形のゼオライトを用いている。ゼオライトは成分として酸化アルミニウムと酸化シリコンを含むもので一般式 $\text{W}_m\text{Z}_n\text{O}_{2n} \cdot s\text{H}_2\text{O}$ を用いて示される。ただし、この一般式において、W はナ
15 トリウム (Na)、カルシウム (Ca)、カリウム (K)、バリウム (Ba)、ストロンチウム (Sr) のいずれかであり、また Z はシリコン (Si) + アルミニウム (Al) で構成され、シリコン (Si) とアルミニウム (Al) の比は 1 より大きく ($\text{Si}/\text{Al} > 1$) であり、s は一定しない。

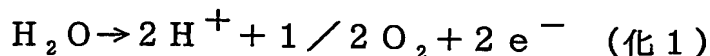
25 また、本実施の形態 1 で用いられる金属酸化物 5 は、酸性酸化物または両性酸化物である。酸性酸化物とは、塩基 (アルカリ) と反応して塩

を作るものであり、遷移金属の高酸化数酸化物、例えば酸化チタン (TiO_2) がこれに属する。これに対し両性酸化物とは一つの酸化物で塩基に対しては酸性を示し、酸に対しては塩基性を示すもので、例えば酸化アルミニウム (Al_2O_3) がこれに属する。

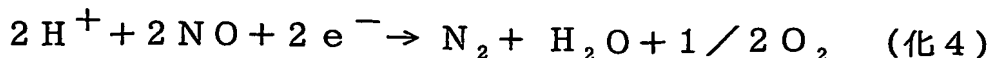
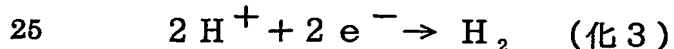
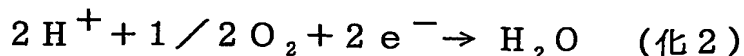
- 5 以上の固体電解質膜 2、第 1 の電極層 3、第 2 の電極層 4 および金属酸化物 5 に担持された白金族触媒 6 より構成される窒素酸化物分解素子 1 は、フレーム 7 により保持されている。フレーム 7 は、環状の枠体 7 a、その上端面に O リング 8 a を介して気密に接合する上側蓋体 7 b、その下端面に O リング 8 b を介して気密に接合する下側蓋体 7 c より
- 10 構成されている。フレーム 7 内の空間は、固体電解質膜 2 によって第 1 の電極層 3 側と第 2 の電極層 4 側に分断され、上側処理室 7 d と、下側処理室 7 e が形成されている。上側蓋体 7 b には陽極ガス供給口 9 および陽極ガス排出口 10 が取り付けられ、上側処理室 7 d 内に陽極ガス供給口 9 より水蒸気 (H_2O) と窒素 (N_2) の混合ガスが供給される。
- 15 窒素 (N_2) は空気に置き換えても構わない。また、下側蓋体 7 c には陰極ガス供給口 11 および陰極ガス排出口 12 が取り付けられ、下側処理室 7 e 内に陰極ガス供給口 11 より窒素酸化物である一酸化窒素 (NO)、酸素 (O_2) およびヘリウム (He) の混合ガスが供給される。

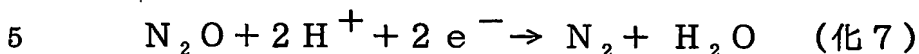
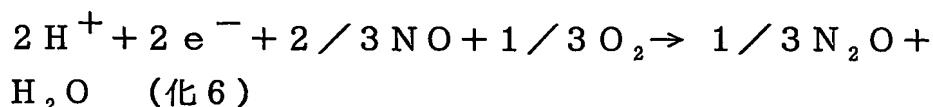
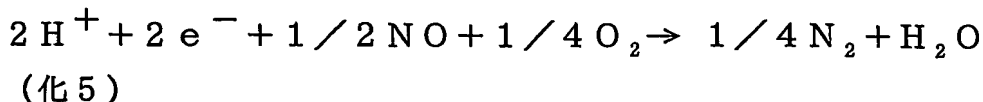
- 本実施の形態 1 における窒素酸化物分解素子 1 の各場所における反
- 20 応を以下に示す。

第 1 の電極層上の反応 (陽極反応)

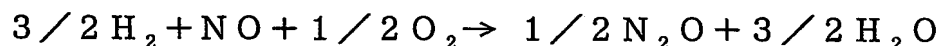
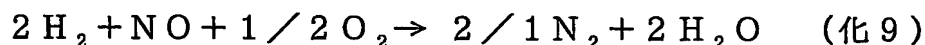
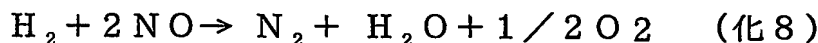


第 2 の電極層上の反応 (陰極反応)





白金族触媒上の反応（陰極側）



10 (化10)



本実施の形態1における窒素酸化物分解素子1の作用について上記化1～化11を用いて説明する。第1の電極層3側である上側処理室7d内に陽極ガス供給口9より水蒸気含有窒素ガスを供給し、第1の電極層3に接触させる。同時に、第2の電極層4側である下側処理室7e内に陰極ガス供給口11より窒素酸化物含有ガスを供給し、第2の電極層4に接触させる。この状態において直流電源13の通電を開始し、第1、第2の電極層3、4間に直流電圧を印加すると、第1の電極層3は陽極、第2の電極層4は陰極となり、それぞれに備えられた触媒の作用により

15 陽極酸化、陰極還元が起こる。

まず、陽極である第1の電極層3では、式(化1)に示すように水分子(H_2O)が電気分解され水素イオン(H^+)が生成する。この水素イオンは、固体電解質膜2を通して第2の電極層4側へ移動し、第2の電極層4上において窒素酸化物(NO)と反応し、式(化4)、(化5)

25 に示すように窒素酸化物は窒素分子(N_2)と水分子に電気化学的に還元分解される。また、式(化6)に示すように一酸化二窒素(N_2O)

が生成された場合は、式（化 7）に示すようにさらに還元分解され窒素分子と水分子に還元分解される。また、陰極側の白金族触媒 6 上においては、第 2 の電極層 4 上で生成した水素分子（化 3）と窒素酸化物が白金族触媒 6 の作用により反応し、式（化 8）～（化 11）に示すように
5 窒素酸化物が化学的に還元分解される。

このように、本実施の形態 1 における窒素酸化物分解素子 1 においては、分子のみが関与する化学的還元反応（式（化 8）～（化 11））と、イオンが関与する電気化学的還元反応（式（化 1）～（化 7））の 2 種類の反応によって窒素酸化物が分解される。これら 2 種類の反応は、同
10 時に起こる場合と、一方だけが起こる場合がある。

以上のように構成された窒素酸化物分解装置において、反応面、すなわち第 1、第 2 の電極層 3、4 の各面積が 0.8 cm^2 であり、ヘリウム（He）ガス中に窒素酸化物である一酸化窒素の濃度を 1000 ppm として流速 10 ml/min で供給し、第 1、第 2 の電極層 3、4 間に直流定電
15 流を供給した場合の、窒素酸化物の除去に対する電流効果を第 2 図、第 3 図、第 4 図に示す。ここで、窒素酸化物（ NO_x ）とは、 NO と NO_2 との和である。第 2 図、第 3 図、第 4 図は、それぞれ 60°C 、 70°C 、 80°C において分解された NO_x の割合を、陰極ガス排出口 12 から排出されたガスを分析装置にて分析することにより求めたものである。

すなわち、（分解された NO_x の割合％）＝ {（供給口における NO_x 濃度（ 0.1% ））－（排出口における NO_x 濃度％）} ÷ （供給口における NO_x 濃度（ 0.1% ））× 100 によって求めている。なお、こ
20 こでは NO_x 濃度とは、 NO と NO_2 との濃度の和である。

第 5 図は、縦軸に排出口における一酸化窒素濃度、横軸に電流を取り、
25 第 2 図、第 3 図、第 4 図をグラフ化したものである。曲線 A は第 2 図の 60°C 、曲線 B は第 3 図の 70°C 、曲線 C は第 4 図の 80°C を示す。第

5 図に示すように、いずれの温度においても電流密度の増大とともに窒素酸化物の分解除去効果は増大し、 15 mA/cm^2 以上の電流密度域で約80%の窒素酸化物が除去できた。また、この中では最も高温である80℃における窒素酸化物除去効果が60℃、70℃の結果と比べて劣ることから、80℃以上の高温にした場合でもこれ以上の効果は得られないことを示している。すなわち、本実施の形態における窒素酸化物分解装置は60℃～80℃の比較的低温においてその効果を十分に発揮することができる。

このように、本実施の形態1によれば、固体電解質膜2表面の相対向する平面2a、2bにそれぞれ配設された第1の電極層3および第2の電極層4と、第2の電極層4に隣接して配設された多孔体の金属酸化物5に担持された白金族触媒6とを備えた窒素酸化物分解素子1が提案され、この窒素酸化物分解素子1をフレーム7で保持し、フレーム7内に陽極ガス供給口9より陽極ガスとして水蒸気含有ガスを、陰極ガス供給口11より陰極ガスとして窒素酸化物含有ガスを供給し、直流電源13により第1、第2の電極層3、4間に直流電圧を印加することにより、酸化剤や触媒として環境や人体への影響が懸念される材料を用いずに、比較的低温（60℃～80℃）で処理が行える窒素酸化物分解装置が得られた。

20 なお、本実施の形態1では、白金族触媒6を担持する多孔体の金属酸化物5として水素終端形のゼオライトを用いた例を示したが、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化シリコン、酸化マグネシウム、酸化スズのうちの少なくとも一成分を含む金属酸化物を用いた場合においても同様の効果が得られる。また本実施の形態1では、25 金属酸化物5に担持された白金族触媒6として白金を用いた例を示したが、イリジウム、パラジウムであっても同様の効果が得られる。

実施の形態 2.

本発明の実施の形態 2 における窒素酸化物分解素子は、上記実施の形態 1 による窒素酸化物分解素子 1 (第 1 図参照) の固体電解質膜 2 と第 2 の電極層 4 の間に、電子導電性基材、固体電解質膜、白金族触媒および陰極触媒とを含む混合層を密着して配設したものである (図示は省略する)。この混合層は、白金族触媒と陰極触媒、微粒子化された電子導電性基材と微粒子化された固体電解質膜とを溶液中に分散し、加熱することにより揮発成分を気化させ、微粒子成分を接合することにより形成することができる。

10 上記実施の形態 1 で説明した電気化学反応が各電極と固体電解質膜の界面で起こることから、界面の面積に比例して反応量および反応速度は増大する。本実施の形態 2 では、第 2 の電極層 4 側において電極と固体電解質膜の界面すなわち電気化学反応の反応サイトを増大させることにより、窒素酸化物の電気化学的還元反応の効率向上を図った。

15 実施の形態 3.

第 6 図は、本発明の実施の形態 3 における窒素酸化物分解装置を示す概略図である。図中、同一、相当部分には同一符号を付し説明を省略する。本実施の形態における窒素酸化物分解装置は、窒素酸化物濃度を検知する窒素酸化物センサ 14 と、この窒素酸化物センサ 14 により検知された窒素酸化物の濃度に対応して第 1、第 2 の電極層 3、4 間を流れる電流の大きさおよび通電時間を制御する電源・制御装置 15 を備えている。これにより、窒素酸化物の濃度に応じて窒素酸化物分解素子 1 に流れる電流の大きさおよび通電時間を制御することが可能なものである。なお、窒素酸化物センサ 14 は、陰極側の金属酸化物 5 に担持された白金族触媒 6 の近傍に設置されることが望ましい。例えば、窒素酸化物分解素子 1 の 10 分の 1 程度の大きさの受感部を備えた窒素酸化物

センサ 14 を金属酸化物 5 の近傍に固定し、信号線を経由して外部に情報を取り出す。

本実施の形態における窒素酸化物分解装置の動作および効果について第 7 図を用いて説明する。図において、 y_1 、 y_2 は予め設定されている窒素酸化物濃度値であり、 y_1 は通電停止濃度、 y_2 は通電開始濃度である。すなわち、窒素酸化物センサ 14 によって検知された窒素酸化物濃度が y_2 を超えた時点 t_1 、 t_3 において電源・制御装置 15 の通電が開始され、窒素酸化物の分解、除去が行われる。また、窒素酸化物濃度が y_1 以下に低下した時点 t_2 、 t_4 になると通電が停止される。このため、大気中の窒素酸化物濃度が高くなった場合や、金属酸化物 5 に担持された白金族触媒 6 に吸蔵・蓄積された窒素酸化物が多量になり、その量（吸蔵濃度）に平衡する気相の窒素酸化物濃度が高くなった場合にのみ窒素酸化物分解素子 1 に電流が流れ、窒素酸化物が分解、除去される。さらに、図示していないが、電源・制御装置 15 は、窒素酸化物濃度の増減量に応じて、通電する電流量を増減しながら作動することも可能である。

以上のように、本実施の形態によれば、窒素酸化物の濃度変化に対応でき、電気エネルギーを効率的に利用できる低消費電力の窒素酸化物分解装置が得られる。

20 実施の形態 4 .

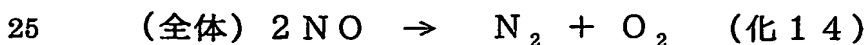
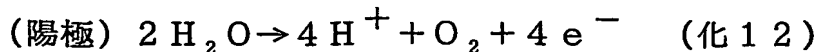
第 8 図は、本発明の実施の形態 4 における窒素酸化物分解装置を示す概略図である。この実施の形態 4 には、第 8 図 (a) に示すケース 1 と、第 8 図 (b) に示すケース 2 がある。これらのケース 1、2 は、それぞれ 1 つのガス供給口 16 と 1 つのガス排出口 17 を有する。また、ケース 1、2 とも、固体電解質膜 2 の 1 つの表面 2a 上に、互いに離れて、第 1 の電極層 3 と第 2 の電極層 4 が配置され、第 2 の電極層 4 上には、

金属酸化物 5 および白金族触媒 6 が配置されている。

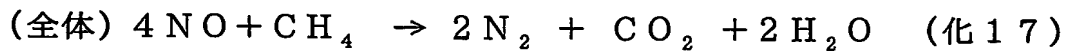
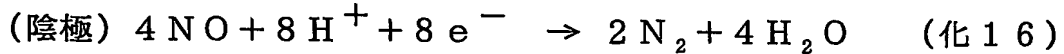
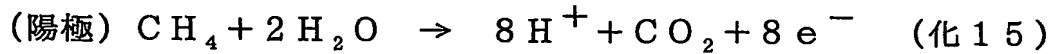
第 8 図 (a) のケース 1 は、実施の形態 1 のガス供給口 9、11 からのガスと同じく、ガス供給口 16 から、水蒸気 (H_2O)、窒素ガス (N_2)、一酸化窒素ガス (NO)、酸素ガス (O_2) およびヘリウムガス (He) が供給され、陽極である第 1 の電極層 3 側で、水蒸気 (H_2O) との反応が起こるケースである。また、第 8 図 (b) のケース 2 は、ガス供給口 16 から、水蒸気 (H_2O)、窒素ガス (N_2)、一酸化窒素ガス (NO)、酸素ガス (O_2)、ヘリウムガス (He) および炭化水素ガス (CH_4) が供給され、陽極である第 1 の電極層 3 側に炭化水素 (CH_4) と水蒸気との反応が起こるケースである。なお、図中、同一、相当部分には同一符号を付し説明を省略する。

本実施の形態 4 における窒素酸化物分解装置は、第 1 の電極層 3 および第 2 の電極層 4 を、固体電解質膜 2 表面の同一平面上にそれぞれ設けたものである。固体電解質膜 2 および第 1、第 2 の電極層 3、4 を構成する材料は上記実施の形態 1 と同様である。また、第 2 の電極層 4 上には、多孔体の金属酸化物 5 である水素終端形のゼオライトに担持された白金族触媒 6 として例えばイリジウムを備えている。これら第 1、第 2 の電極層 3、4 に水蒸気含有ガスと窒素酸化物含有ガスの混合ガスを接触させることにより、上記実施の形態 1 と同様に窒素酸化物を分解、除去するものである。本実施の形態 4 における窒素酸化物分解素子の各場所における反応を、ケース 1 とケース 2 の場合について以下に示す。

ケース 1



ケース 2



ケース1では、陽極である第1の電極層3において、式(化12)に示すように水分子(H_2O)が電気分解され水素イオン(H^+)が生成する。また、ケース2では、式(化15)に示すように水分子と炭化水素(CH_4)が電気分解され、水素イオンと二酸化炭素(CO_2)が生成する。これらの水素イオンは、固体電解質膜2を通過して第2の電極層4側へ移動し、式(化13)、(化16)に示すように窒素酸化物(NO)は窒素(N_2)と水分子(H_2O)に還元分解される。

本実施の形態4では、固体電解質膜2によってフレーム7内の空間が上側処理室7dと下側処理室7eに分断されていた上記実施の形態1(第1図参照)とは異なり、陽極側、陰極側の反応が同じ処理室7f内で起こるようになっている。このため、陽極ガス供給口9と陰極ガス供給口11を兼用して1つのガス供給口16とすることができるが、その結果、陽極ガスと陰極ガスが混ざり合う。しかし、それぞれの電極に備えられた陽極触媒および陰極触媒の作用により目的とする反応が起こるため、上記実施の形態1と同様の効果が得られる。さらに、装置の構成部品が減少し、また平面での素子の集積化が可能となるため、窒素酸化物分解装置の簡易化および小型化が図られる。これにより、窒素酸化物の発生源近傍に設置することが可能となり、窒素酸化物の高濃度領域において効率的に分解除去が行える。

産業上の利用可能性

25 本発明による窒素酸化物分解素子およびこれを備えた窒素酸化物分解装置は、自動車の排気ガス処理や分散型コージェネレーションシステム、長

距離トンネルまたは工場等の閉鎖空間の空気清浄化等の幅広い用途がある。

5

10

15

20

25

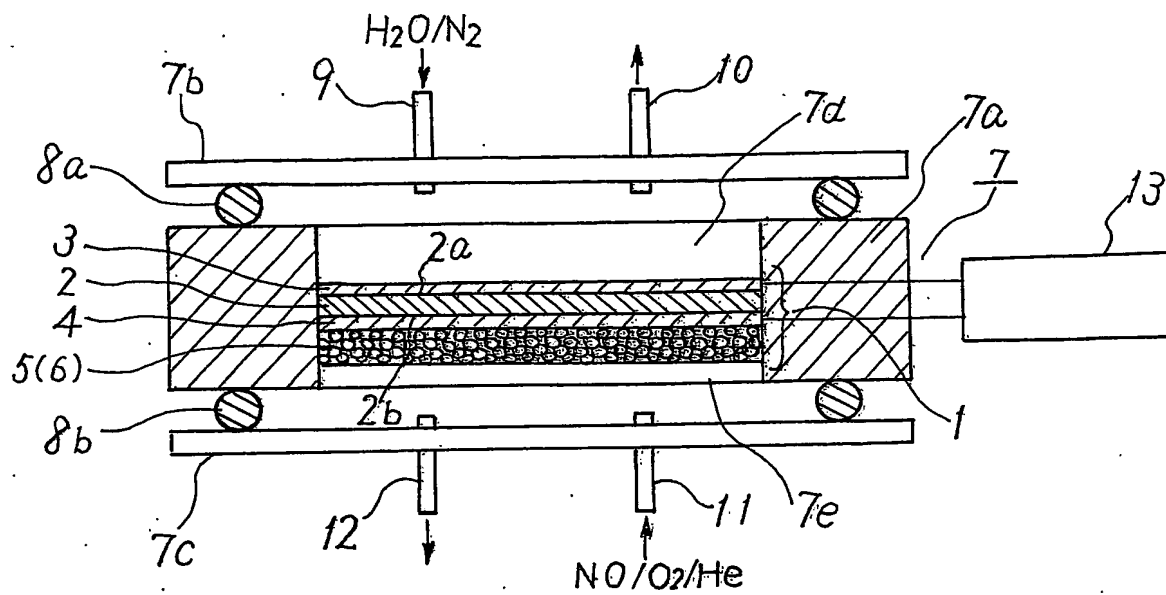
請 求 の 範 囲

1. 水素イオンを選択的に透過させる導電性の固体電解質膜と、この固体電解質膜表面の一部に配設された電子導電性基材と陽極酸化を促進する触媒よりなる第1の電極と、前記固体電解質膜表面の他の部分に配設された電子導電性基材と陰極還元を促進する触媒よりなる第2の電極と、この第2の電極に隣接して配設された多孔体の金属酸化物に担持された白金族触媒とを備えたことを特徴とする窒素酸化物分解素子。
5
2. 前記第1、第2の電極は、前記固体電解質膜表面の相対向する平面上にそれぞれ設けられていることを特徴とする請求項1記載の窒素酸化物分解素子。
10
3. 前記第1、第2の電極は、前記固体電解質膜表面の同一平面上にそれぞれ設けられていることを特徴とする請求項1記載の窒素酸化物分解素子。
15
4. 前記固体電解質膜と前記第2の電極の間に、電子導電性基材と、固体電解質膜と、白金族触媒および陰極触媒とを含む混合層を設けたことを特徴とする請求項1記載の窒素酸化物分解素子。
5. 前記金属酸化物は、酸性酸化物または両性酸化物であることを特徴とする請求項1記載の窒素酸化物分解素子。
20
6. 前記金属酸化物は、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化シリコン、酸化マグネシウム、酸化スズのうち少なくとも一成分を含むことを特徴とする請求項5記載の窒素酸化物分解素子。
7. 前記白金族触媒は、白金、イリジウム、パラジウムのうち少なくとも一成分を含むことを特徴とする請求項1記載の窒素酸化物
25

分解素子。

8. 請求項 1 ～ 請求項 7 のいずれか一項に記載の前記窒素酸化物分解素子およびこれを保持するフレームと、前記フレーム内に陽極ガスおよび陰極ガスを供給するガス供給口と、前記フレーム内の
- 5 ガスを外部に排出するガス排出口と、前記第 1、第 2 の電極間に直流電圧を印加する電源とを備えたことを特徴とする窒素酸化物分解装置。
9. 前記陽極ガスとして、水蒸気含有ガスを供給することを特徴とする請求項 8 記載の窒素酸化物分解装置。
- 10 10. 前記陰極ガスとして、窒素酸化物含有ガスを供給することを特徴とする請求項 8 記載の窒素酸化物分解装置。
11. 窒素酸化物濃度を検知するセンサと、このセンサにより検知された窒素酸化物の濃度に対応して前記第 1、第 2 の電極間を流れる電流の大きさおよび通電時間を制御する制御装置を備えたこと
- 15 を特徴とする請求項 8 記載の窒素酸化物分解装置。
12. 前記センサは、前記金属酸化物に担持された前記白金族触媒の近傍に設置されていることを特徴とする請求項 11 記載の窒素酸化物分解装置。

第 1 図



第2図

電流 (mA)	分解されたNO _x の割合
0	
2.5	15.2
5.0	32.4
7.5	37.3
10	55.9
15	84.5
20	86.9
25	87.1
0.1%NO,Heバランス	

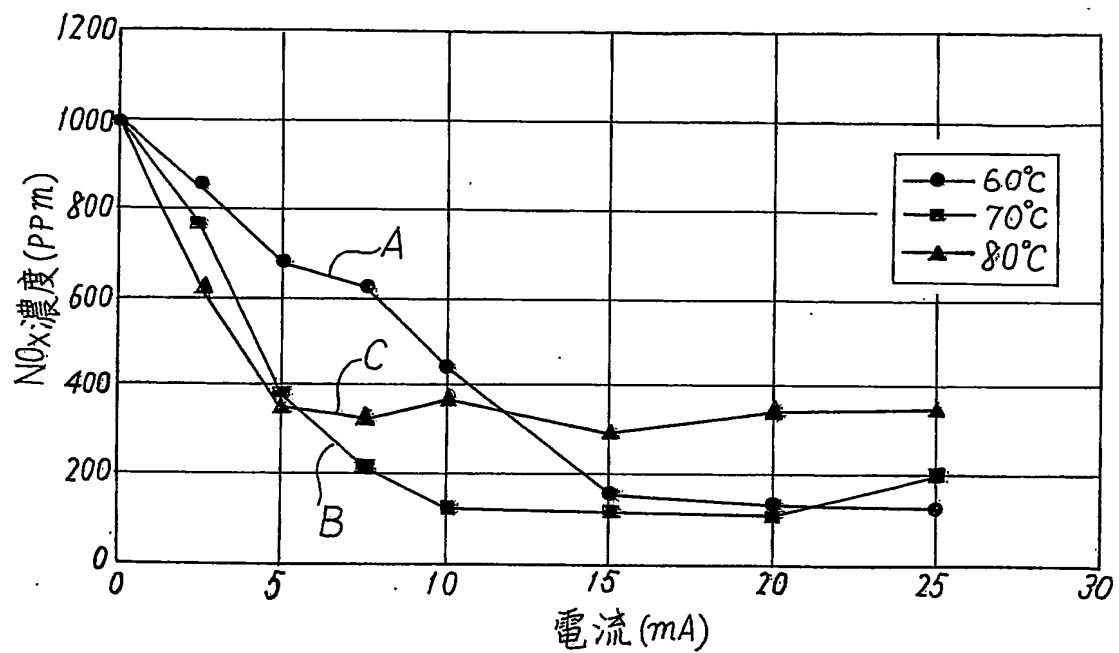
第3図

電流 (mA)	分解されたNO _x の割合
0	
2.5	23.6
5.0	63.2
7.5	78.8
10	87.5
15	88.0
20	89.0
25	79.8
0.1%NO,Heバランス	

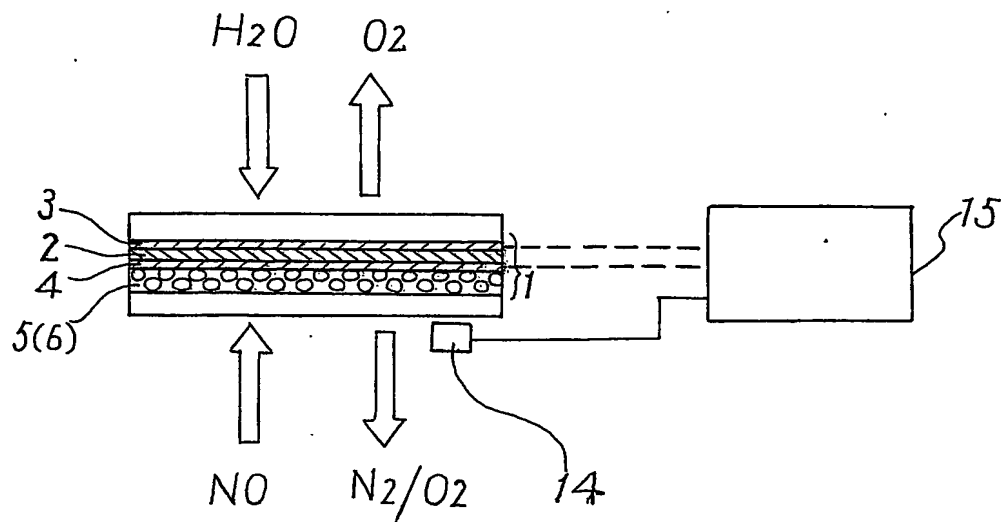
第4図

電流 (mA)	分解されたNO _x の割合
0	
2.5	37.8
5.0	65.3
7.5	67.8
10	63.0
15	70.6
20	65.4
25	64.6
0.1%NO,Heバランス	

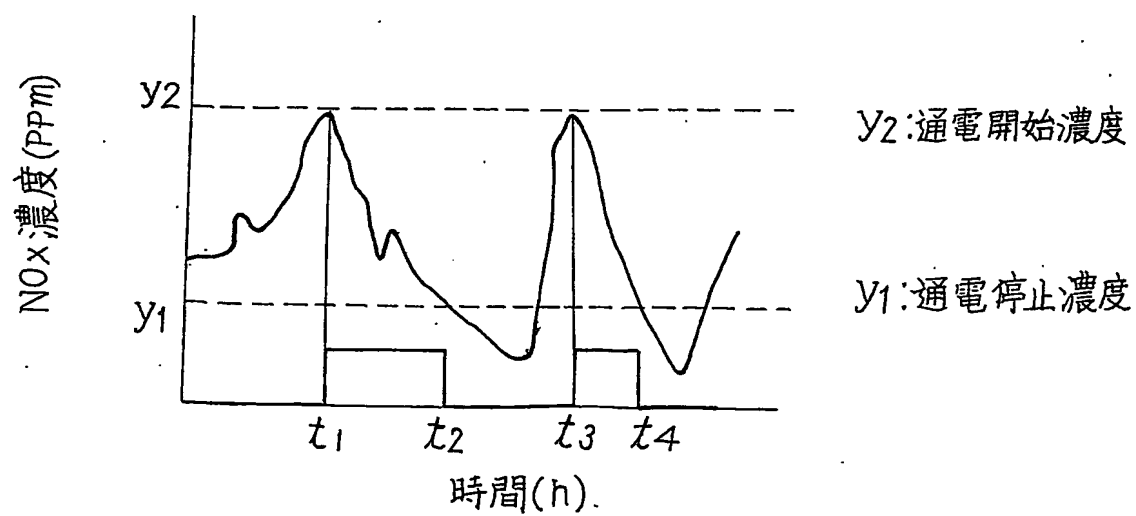
第5図



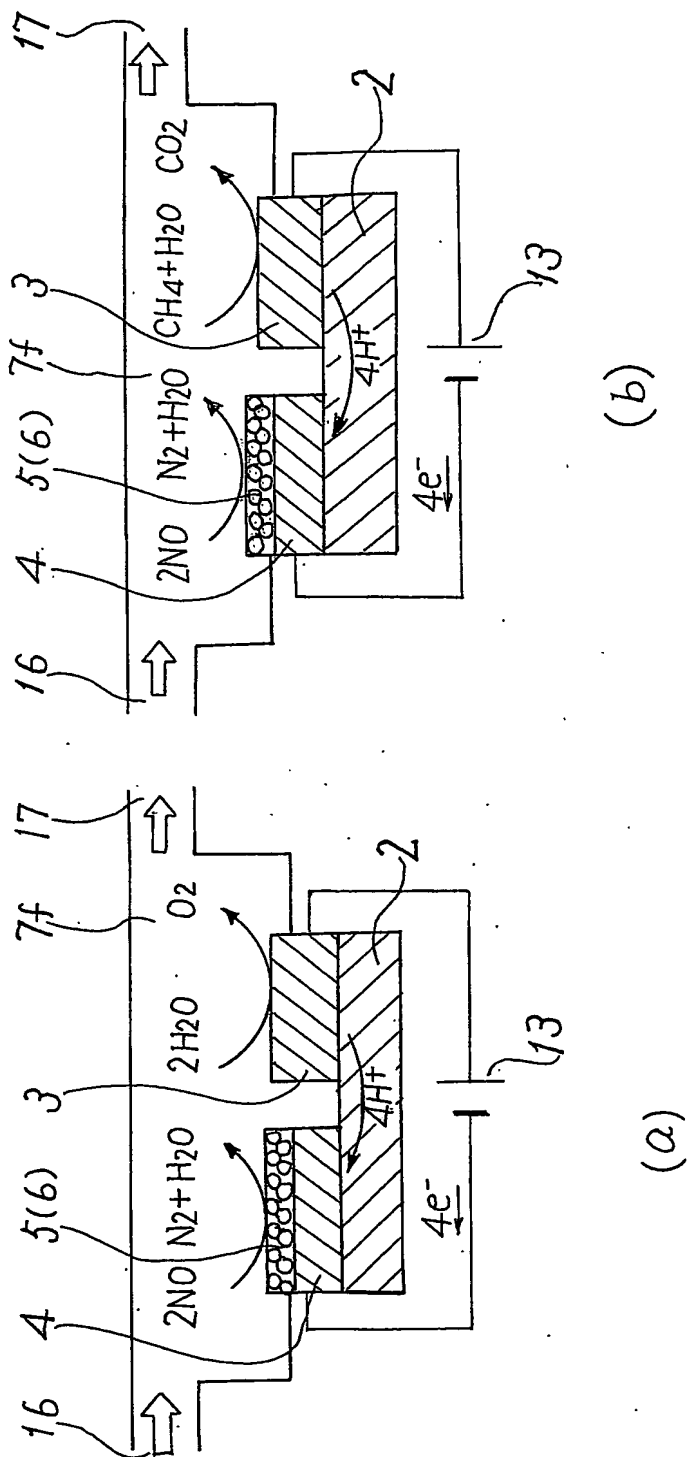
第6図



第7図



第8図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/12328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B01D53/94		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/00-53/96		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-7642 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 18 January, 1994 (18.01.94), Full text; Figs. 1 to 3 & EP 566071 A1 & US 5352337 A1	1-12
Y	JP 8-168673 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 02 July, 1996 (02.07.96), Full text; Figs. 1 to 10 (Family: none)	3
Y	JP 7-246318 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 26 September, 1995 (26.09.95), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1, 5-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 December, 2003 (26.12.03)		Date of mailing of the international search report 20 January, 2004 (20.01.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12328

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-204960 A (Isuzu Ceramics Research Institute Co., Ltd.), 23 July, 2002 (23.07.02), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	11-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. cl⁷ B01D 53/94

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. cl⁷ B01J 21/00-38/74
Int. cl⁷ B01D 53/00-53/96

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-7642 A (株式会社豊田中央研究所) 1994. 01. 18, 全文, 第1-3図 & EP 566071 A1 & US 5352337 A1	1-12
Y	JP 8-168673 A (工業技術院長) 1996. 07. 02, 全文, 第1-10図 (ファミリーなし)	3
Y	JP 7-246318 A (株式会社豊田中央研究所) 1995. 09. 26, 全文, 第1-4図 (ファミリーなし)	1, 5-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 12. 03

国際調査報告の発送日

20. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
後谷 陽一



4G

8728

電話番号 03-3581-1101 内線 6787

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 2 - 2 0 4 9 6 0 A (株式会社いすゞセラミックス研究所) 2 0 0 2 . 0 7 . 2 3 , 全文, 第 1 - 5 図 (ファミリーなし)	1 1 - 1 2